



TITLE:

Studies on structure and optical nonlinearities of B₂O₃-Based glasses(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Terasima, Kentaro

CITATION:

Terasima, Kentaro. Studies on structure and optical nonlinearities of B₂O₃-Based glasses. 京都大学, 1997, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1997-03-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/202295>

RIGHT:

氏 名	てらしま けんたろう 寺 島 健 太 郎
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1599 号
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 分 子 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on structure and optical nonlinearities of B ₂ O ₃ -Based glasses (B ₂ O ₃ をベースとしたガラスの構造と非線形光学特性に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 横 尾 俊 信 教 授 吉 田 郷 弘 教 授 小 久 保 正

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、各種金属酸化物を含むホウ酸塩ガラスを作製し、その三次非線形光学特性を光学的因子及び構造的因子の両面から明らかにすることを目的として研究結果をまとめたものであり、全部で5章からなる。

第1章では、第3高調波発生 (THG) 法によるアルカリホウ酸塩ガラスの三次非線形光学特性を調べ、ホストマトリックスであるホウ酸塩ガラスの三次非線形光学感受率 ($\chi^{(3)}$) に及ぼすアルカリ酸化物の影響を調べた。ホウ酸塩ガラスにおいては、アルカリ酸化物を添加すると、導入された酸素は BO₃ ユニットから BO₄ ユニットへの転換のために用いられるが (0~30 mol%), さらに導入量が増加すると (>30 mol%), 非架橋酸素を含む BO₃⁻ ユニットが生成することが知られている。 $\chi^{(3)}$ の組成依存性を調べたところ、BO₃ → BO₄ の変化による $\chi^{(3)}$ への影響は比較的小さく、非架橋酸素の生成による影響の方がより顕著であることが分かった。アルカリの種類では、基本的にイオン半径が増加するほど $\chi^{(3)}$ は増加するが、Li₂O-B₂O₃ 系では Li-O 距離が短いために共有結合性が強く、大きな $\chi^{(3)}$ 値を示すことを見いだした。Ag₂O-B₂O₃ 系では Ag が 4d 軌道を含む混成軌道によるエネルギー幅の広い LUMO を形成するために光学バンドギャップ (E_g) が減少し、その結果仮想電子共鳴により $\chi^{(3)}$ が増加すると考えた。

第2章では、第1章で特に大きな $\chi^{(3)}$ 値を持つことが分かった Ag₂O-B₂O₃ 系の酸素を分極率のより大きなハライドによって置換し、その非線形光学特性に及ぼす効果を調べた。ハライド含有量の増加に伴って E_g が Br, I 系では減少するが、Cl 系では逆に増加した。 $\chi^{(3)}$ 値は E_g の減少に伴ない、共鳴効果のために Cl < Br < I の順に増加した。これより、ハライドの HOMO のエネルギー準位は Cl < O < Br < I であると結論づけた。また、結合軌道理論から導かれた修正 Lines 式を本系に適用し、この式が $\chi^{(3)}$ 値を予測するのに有用な関係式であることを見いだした。

第3章では、BaO-TiO₂-B₂O₃ ガラスの構造と三次非線形光学特性を調べた。Raman スペクトルによ

ると、 Ti^{4+} は主として4配位で存在するが、 TiO_2 含有量の増加に伴って、5, 6配位が少量生成することが分かった。 TiO_2 含有量が増加すると E_g は僅かに減少して一定値に収束するが、屈折率、 $\chi^{(3)}$ は単調に増加することが分かった。 E_g は結合距離が最も長い6配位ユニットによって決定されるが、Ti 含有量の増加に従って LUMO ($\text{Ti}3d$) の状態密度が増加するため仮想電子状態への遷移確率が増加し、その結果として屈折率、 $\chi^{(3)}$ は増加すると考えた。

第4章では重金属酸化物 (Sb_2O_3 , PbO , Bi_2O_3) 含有ホウ酸塩ガラスの構造と三次非線形光学特性を調べた。Raman, IR 分光法によるホウ酸ネットワーク構造ならびに重金属イオン周りの局所構造を調べた。 $\chi^{(3)}$ 値は屈折率が増加するに従い、また E_g が減少するに従って増加した。重金属イオンの種類では $\text{Sb} < \text{Pb} < \text{Bi}$ の順に $\chi^{(3)}$ 値が増加した。本系においても第2章に述べた修正 Lines 式を適用し、この式は $\chi^{(3)}$ 値を予測するのに有用な関係式であることが判明した。

第5章では希土類イオン含有ホウ酸塩ガラスの構造と三次非線形光学特性を調べた。Raman, IR 分光法によりホウ酸ネットワーク構造を調べた。また、X線動径分布関数法に基づいて金属イオン周りの局所構造を調べた。本系においても、 $\chi^{(3)}$ 値は屈折率の増加あるいは E_g の減少に伴って増加した。希土類イオンの種類では $\text{La} < \text{Nd} < \text{Sm} < \text{Pr}$ の順に $\chi^{(3)}$ 値が増加した。特に、 $(30\text{PrO}-70\text{B}_2\text{O}_3)-20\text{Pr}_2\text{O}_3$ ガラスで SiO_2 ガラスの約120倍の $\chi^{(3)}$ 値が得られた。 Pr_2O_3 含有量の増加により第1励起状態の状態密度が増加したために、 $\chi^{(3)}$ が大幅に増加したと考えられる。

以上のように、本研究ではホウ酸塩ガラスの非線形光学特性を THG 法により評価し、その結果を光学的因子 (屈折率、光学バンドギャップ) に基づいて議論した。また、ガラスの局所構造を調べ、それから予想される電子状態に基づいて議論を行った。希土類イオンの $f-f$ 電子遷移を利用することにより、 $\chi^{(3)}$ 値を大幅に増加させることが可能であることが分かった。また、修正 Lines の式を用いて線形光学特性から $\chi^{(3)}$ 値を予測することが可能であることを見出した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、典型的なガラス形成酸化物である B_2O_3 をマトリックスとし、各種金属酸化物を含有するガラスを作製し、それらガラスの三次非線形光学特性の評価を行うと共に、三次非線形光学感受率 ($\chi^{(3)}$) を支配する光学的因子ならびに構造的因子を明らかにした研究結果をまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. ホウ酸塩ガラスネットワークの構造単位の影響を調べ、 $\text{BO}_3 \rightarrow \text{BO}_4$ 構造単位の変化よりも非架橋酸素を有する BO_3^- の生成の方が $\chi^{(3)}$ の増大に大きく寄与することを見出した。
2. $\chi^{(3)}$ 値は光学バンドギャップの減少、屈折率の増加に伴って増加した。ガラス中の金属イオン周囲の局所構造を調べ、それから予想される電子状態に基づいて光学バンドギャップ、屈折率ならびに $\chi^{(3)}$ を解釈した。
3. $\text{AgI-Ag}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ならびに $\text{PbO-Pr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 成分ガラス系は、 10^{-12} esu オーダーの大きな $\chi^{(3)}$ 値を示すことを見出した。前者では3光子励起、後者では1光子励起による電子共鳴が $\chi^{(3)}$ の向上に寄与すると考えた。

4. 希土類イオンの $f-f$ 電子遷移を光学遷移として利用することにより, $\chi^{(3)}$ 値を大幅に増加させることができた。この結果に基づいて希土類イオンを用いた非線形光学ガラス材料の新たな可能性を提唱した。
5. 各酸化物ガラスについて修正 Lines 式の適用を行い, この式は線形光学パラメータから $\chi^{(3)}$ 値を予測するのに有用な式であることを見い出した。

以上要するに, 本論文は酸化物ガラスの非線形光学特性に関して貴重な基礎的知見を提供したもので学術上, 實際上寄与するところが少なくない。よって, 本論文は博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。また, 平成9年1月23日, 論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果, 合格と認めた。